

DOCKET NO.: 266597US0XPCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Dieter REUSCH et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/08688

INTERNATIONAL FILING DATE: August 6, 2003

FOR: METHOD FOR THE PRODUCTION OF ANHYDROUS TERT BUTANOL

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Germany	102 41 762.8	10 September 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/08688. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar

Registration No. 34,423
Corwin P. Umbach, Ph.D.
Registration No. 40,211

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

10/526763

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 41 762.8

Anmeldetag: 10. September 2002

Anmelder/Inhaber: OXENO Olefinchemie GmbH,
Marl, Westf/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von wasserfreiem
tert.-Butanol

IPC: C 07 C 29/80

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 28. November 2002
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Weihmayr

Verfahren zur Herstellung von wasserfreiem tert.-Butanol

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wasserfreiem tert.-Butanol (TBA) aus
5 wasserhaltigen Gemischen, wobei mindestens ein Teil des Wassers mit Hilfe einer Membran
abgetrennt wird.

tert.-Butanol (TBA) ist ein wichtiges großtechnisch hergestelltes Produkt und wird als
Lösungsmittel und als Zwischenprodukt für die Herstellung von Methacrylsäuremethylester
10 verwendet. Es ist Vorstufe für die Herstellung von Peroxiden, wie Peroxiketale, Perester oder
Dialkylperoxide, mit mindestens einer tertiären Butylgruppe. Diese Verbindungen werden als
Oxidationsmittel und als Starter für Radikalreaktionen, wie beispielsweise
Olefinpolymerisation oder Vernetzung von Kunststoffen, eingesetzt. Als Zwischenstufe dient
TBA zur Gewinnung von reinem Isobuten aus Isobutengemischen. Darüber hinaus ist es ein
15 Reagens zur Einführung von tertiären Butylgruppen. Seine Alkalisalze sind starke Basen, die in
vielen Synthesen Verwendung finden.

TBA kann durch Oxidation von Isobutan hergestellt werden oder es fällt als Koppelprodukt bei
der Epoxidierung von Olefinen mit tert.-Butylperoxid an. Der wichtigste Herstellungsweg für
20 TBA ist die sauer katalysierte Anlagerung von Wasser an Isobuten, wie z. B. in Ullmanns
Encyclopedia of Industrial Chemistry 5th Edition, Seite 462 – 473 beschrieben. Dabei fällt
wasserhaltiges TBA an. Diese Gemische können je nach TBA-Gehalt durch einfache
Destillation in ein TBA/Wasser-Homoazeotrop, das ca. 13 Gew.-% Wasser enthält, sowie in
Wasser oder Rein-TBA getrennt werden. Das TBA/Wasser-Azeotrop ist auf Grund des
25 Wassergehalts nicht für alle TBA-Anwendungen geeignet. Beispielsweise darf der
Wassergehalt im TBA nicht höher als 1,5 Massen-% sein, wenn das TBA als Komponente für
Ottokraftstoffe verwendet werden soll.

Für die vollständige Entwässerung von TBA/Wasser-Gemischen sind eine Reihe von
30 technischen Verfahren bekannt, wie Flüssig-Flüssig-Extraktion, Extraktionsdestillation oder
Azeotropdestillation mit einem Schlepptmittel (US 6 166 270; US 4 239 926; DD 106 026;
CS 148 207).

Diese Verfahren arbeiten nur unter Anwesenheit eines Lösemittels. So werden bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Chloroform, Brombenzol oder Trichlorethylen, bei der Entwässerung mit Hilfe der Extraktivdestillation Glykole, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Xylole und bei der Wasserabtrennung durch Azeotropdestillation beispielsweise n-Pentan, Methyl-tert.-butylether, Petrolether oder ein Hexan/Heptangemisch, verwendet.

Eine Studie über die Entwässerung von TBA unter Verwendung von hydrophilen Membranen zeigt, dass ein weitgehend wasserfreies TBA (Retenat) nur bei geringen, technisch nicht relevanten Massenströme für Wasser durch die Membrane erhalten wird (Tatiana Gallego-Lizon, Emma Edwards, Giuseppe Lobiundi, Luisa Freitas dos Santos, Dehydration of water/t-butanol mixtures by pervaporation: comparative study of commercially available polymeric, microporous silica and zeolithe membranes, Journal of Membrane Science 197 (2002), 309-319).

15

Kommerziell sind Verfahren zur Stofftrennung durch Pervaporation an Membranen erhältlich (z. B. Fa. Sulzer). Dabei wird der abzutrennende Stoff dampfförmig als Permeat erhalten. Um eine möglichst weitgehende Stofftrennung zu erreichen, wird die Pervaporation in mehreren hintereinandergeschalteten Membranmodulen durchgeführt. Es ist bekannt, dass ein TBA/Wasser-Gemisch mit Hilfe einer Membran entwässert werden kann. Als möglicher Einsatzstoff kann ein TBA/Wasser-Azeotrop verwendet werden. Ein Nachteil der Entwässerung mit Hilfe einer Membran liegt darin, dass eine vollständige oder nahezu vollständige Entwässerung mit einem hohen Energieverbrauch verbunden ist, da mit sinkender Wasserkonzentration die Wasserabtrennung zunehmend schwieriger wird. Zudem ist eine vollständige Entwässerung allein mit Hilfe einer Membran nicht möglich. Da sowohl Wasser als auch TBA ein kleines Molekel und eine protisch polare Flüssigkeit sind, besteht an der Membran für die Durchlässigkeit keine 100 %-ige Selektivität für Wasser, d. h. mit dem Wasser wird auch TBA abgetrennt.

25

Alle diese Verfahren haben die Nachteile, dass sie ein hohes Investment erfordern, hohe Betriebskosten bedingen oder dass sie ein TBA mit einem zu hohem Wassergehalt liefern.

30

Es bestand daher die Aufgabe, ein kostengünstigeres Verfahren zur Abtrennung von Wasser aus wasserhaltigem TBA zu entwickeln.

Es wurde nun gefunden, dass Wasser aus wässrigen TBA-Lösungen durch ein Verfahren, das
5 mindestens eine Destillationsstufe und eine Membrantrennstufe umfasst, effizient entfernt werden kann.

Die Erfindung betrifft demnach ein Verfahren zur Abtrennung von Wasser aus einem tert.-Butanol (TBA)-Wasser-Gemisches durch

- a) Destillation des TBA-Wasser-Gemisches unter Erhalt eines TBA-Wasser-Azeotrops und eines wasserfreien TBA-Stroms
- d) Abtrennung des Wassers aus dem TBA-Wasser-Azeotrop durch eine Membran unter Erhalt eines überwiegend TBA-haltigen und eines überwiegend Wasser-haltigen Stroms
- c) Rückführung des überwiegend TBA-haltigen Stroms in die Destillation gemäß Stufe a).

15

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens kann wasserfreies TBA aus TBA/Wasser-Gemischen hergestellt werden. Bevorzugt weist das wasserfreie TBA einen Restwassergehalt von 10 - 5.000 Massen-ppm, insbesondere 200 - 800 Massen-ppm, besonders bevorzugt von 400 - 600 Massen-ppm auf. Als Nebenprodukt fallen überwiegend wasserhaltige Restströme
20 an, die einen Rest-TBA-Gehalt von 10 Massen-% bis zu unter 600 Massen-ppm aufweisen können. In speziellen Ausführungen der Erfindung gemäß den Figuren 2 bis 3 liegt der TBA-Gehalt im abgetrennten Wasser unter 2000 Massen-ppm, insbesondere unter 600 Massen-ppm, bevorzugt bis zu 1 Massen-ppm.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren kann in mehreren Varianten ausgeführt werden:

Vor der Destillation zur Stufe a) kann eine Fraktionierung des TBA-Wasser-Gemisches unter Erhalt eines wässrigen Sumpfprodukts und eines TBA-haltigen Kopfprodukts, das in die Destillation gemäß Stufe c) geführt wird, durchgeführt werden.

30 Weiterhin ist die Rückführung des überwiegend TBA-haltigen Stroms gemäß Stufe c) ganz oder teilweise in die Membrantrennung gemäß Stufe b) möglich.

Ein Blockschema einer Verfahrensvariante, mit der die Entwässerung von TBA nach dem erfindungsgemäßen Verfahren durchgeführt werden kann, ist in Figur 1 dargestellt. Die wässrige TBA-Lösung (1) wird in die Destillationskolonne (2) eingespeist. Das Kopfprodukt (4) (TBA/Wasser-Homoazeotrop) wird in der Membraneinheit (7) in einen Strom (9), der
5 überwiegend aus Wasser besteht, und den überwiegend aus TBA bestehenden Strom (8), dessen Wassergehalt kleiner als das des Kopfprodukts (4) ist, getrennt. Abhängig davon, ob die Wasserabtrennung in der Membraneinheit (7) aus der Flüssig- oder Gasphase erfolgt, werden die Brüden (4) im Kondensator (5) oder Kondensator (10) kondensiert. Das Kondensat (11) wird in die Destillationskolonne (2) rückgeführt.

Figur 2 zeigt eine Verfahrensvariante, bei der der abgetrennte Strom (9) in der Kolonne (12) in ein TBA/Wasser-Azeotrop (13), das in die Kolonne (2) geleitet wird, und in Wasser (14) aufgetrennt wird.

- 15 Optional kann im erfindungsgemäßen Verfahren gemäß Figur 2 das TBA/Wasser-Azeotrope (13) aus Kolonne (12) durch die Leitung (15) in die Membraneinheit (7) geleitet werden. Weiterhin kann ein Teil des TBA/Wasser-Azeotrops in die Membraneinheit (7) und der andere Teil in die Kolonne (2) geleitet werden.

- 20 Strom (17) bezeichnet eine Zufuhr zur Kolonne (2) oder eine Ausschleusemöglichkeit für NebenkompONENTEN.

- Ein Blockschema einer weiteren Verfahrensvariante zeigt Figur 3. Die wässrige TBA-Lösung (1) wird in die Kolonne (12) eingespeist. Als Sumpfprodukt (14) wird Wasser abgezogen. Das
25 Kopfprodukt (13) (TBA/Wasser-Homoazeotrop) wird mittels Leitung (13) in die Destillationskolonne (2) eingeleitet. Alternativ kann dieser Strom auch ganz oder teilweise in die Membrantrennung (7) gemäß den Leitungen (15) und/oder (16) geleitet werden. Das Kopfprodukt (4) (TBA/Wasser-Homoazeotrop) wird in der Membraneinheit (7) in einen Strom (9), der überwiegend aus Wasser besteht, und in ein Destillat (8) mit einem Wassergehalt, der
30 kleiner als im Kopfprodukt (4) ist, getrennt. Abhängig davon, ob die Wasserabtrennung in der Membraneinheit (7) aus der Flüssig- oder Gasphase erfolgt, werden die Brüden (4) im Kondensator (5) oder Kondensator (10) kondensiert. Das Kondensat (11) wird in die erste

Kolonne (2) rückgeführt. Der abgetrennte wässrige Permeat (9) kann optional in die zweite Kolonne (12) rückgeführt werden. Eine Ausschleusung kann über Leitung (17) erfolgen.

5 Gewöhnliche Bauteile wie Pumpen, Verdichter, Ventile und Verdampfer sind in den Blockschaltbildern nicht dargestellt, jedoch selbstverständliche Bauteile einer Anlage.

Die Varianten gemäß Figur 1 und 2 sind besonders gut für die Aufarbeitung von TBA/Wasser-Gemischen geeignet, bei denen der Wassergehalt geringer als im TBA/Wasser-Azeotrop ist. Das abgetrennte Wasser enthält bei dem Verfahren nach Figur 1 bis zu 10 Massen-% TBA. Dieses Verfahren ist dann zweckmäßig, wenn dieser Strom als solcher genutzt werden kann, beispielsweise als Einsatzstoff bei der TBA-Herstellung durch Wasseranlagerung an Isobuten. Die Variante gemäß Figur 3 ist dagegen vorteilhaft bei der Entwässerung von TBA-Gemischen mit hohem Wassergehalt. In dieser Variante sind mindestens zwei Kolonnen erforderlich.

15 Im erfindungsgemäßen Verfahren wird die Entwässerung des TBA durch eine Kombination von mindestens einer Destillation und einer Stofftrennung an einer Membran durchgeführt.

20 Die Abtrennung von Wasser aus dem Wasser/TBA-Destillat mit Hilfe einer Membran erfolgt durch Umkehr-Osmose (flüssiges Destillat; flüssiges Permeat), bevorzugt durch Pervaporation (flüssiges Destillat; dampfförmiges Permeat) oder durch Dampf-Permeation (dampfförmiges Destillat; dampfförmiges Permeat). Weiterhin ist eine gleichzeitige Pervaporation und Dampf-Permeation möglich.

25 Zur Wasserabtrennung durch Pervaporation oder Dampf-Permeation werden handelsübliche hydrophile Membrane verwendet. Dies können Polymermembrane oder anorganische Membrane sein.

30 Im erfindungsgemäßen Verfahren können beispielsweise Polymermembrane der Firmen Sulzer Chemtech, CM-Celfa, GKSS oder Sophisticated Systems (Polyimidmembran) eingesetzt werden. Beispielsweise Typ Pervap 2201, Pervap 2202, Pervap 2510 von Sulzer oder Typ 2S-DP-H018 von Sophisticated Systems. Als anorganische Membrane können beispielsweise

verwendet werden: SMS (Sulzer Chemtech); Silica (Pervatech); NaA (Mitsui oder Smart Chemical).

Die erfindungsgemäße Wasserabtrennung erfolgt an den anorganischen Membranen im Temperaturbereich 20 bis 200 °C und an den Polymermembranen im Temperaturbereich von 20 bis 150 °C. Ein bevorzugter Temperaturbereich an beiden Membrantypen ist 60 bis 140 °C.

Im erfindungsgemäßen Verfahren liegt der Druck des der Membraneinheit zugeführten Destillats (Flüssig, dampfförmig oder als Mischphase) zwischen 0,5 bis 30 bar, bevorzugt zwischen 0,8 und 20 bar. Der Druck auf der Permeatseite der Membran liegt zwischen 0,001 und 1 bar.

Bei Polymermembranen beträgt der Differenzdruck 0,01 bis 20 bar und bei anorganischen Membranen 0,01 bis 30 bar, insbesondere liegen die Differenzdrücke im Bereich von 1 bis 5 bar. Der Massenstrom (kg Permeat je Quadratmeter Membranoberfläche je Stunde) liegt zwischen 0,1 und 10 kg/m²/h, vorzugsweise zwischen 1 und 8 kg/m²/h. Das als Permeat abgetrennte Wasser enthält weniger als 10 Massen-%, insbesondere weniger als 5 Massen-%, ganz besonders weniger als 3 Massen-% TBA.

Dieses Permeat z. B. (9) in Figur 1 kann beispielsweise in einer Anlage, in der TBA durch Umsetzung von Wasser mit Isobuten oder mit einem Isobuten-haltigen Gemisch hergestellt wird, verwendet werden. Ansonsten kann es in die zweite Destillationskolonne z. B. (12) in Figur 2 und 3 eingeleitet werden.

Das nach der Membrantrennung erhaltene Retentat weist – je nach Membrantyp – einen Wassergehalt von 10 Massen-% bis 10 Massen-ppm, bevorzugt 8 Massen-% bis 500 Massen-ppm, besonders bevorzugt 5 bis 0.5 Massen-% auf.

Die destillativen Trennungen werden in Kolonnen mit Einbauten, die aus Böden, rotierenden Einbauten, ungeordneten und/oder geordneten Packungen bestehen, durchgeführt.

Bei den Kolonnenböden kommen folgende Typen zum Einsatz:

- Böden mit Bohrungen oder Schlitzten in der Bodenplatte.
- Böden mit Hälsen oder Kaminen, die von Glocken, Kappen oder Hauben überdeckt sind.
- Böden mit Bohrungen in der Bodenplatte, die von beweglichen Ventilen überdeckt sind.
- Böden mit Sonderkonstruktionen.

5

In Kolonnen mit rotierenden Einbauten wird der Rücklauf entweder durch rotierende Trichter versprüht oder mit Hilfe eines Rotors als Film auf einer beheizten Rohrwand ausgebreitet.

10

In dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Kolonnen können regellose Schüttungen mit verschiedenen Füllkörpern eingesetzt werden. Sie können aus fast allen Werkstoffen - Stahl, Edelstahl, Kupfer, Kohlenstoff, Steingut, Porzellan, Glas, Kunststoffen usw. - und in verschiedenen Formen - Kugeln, Ringen mit glatten oder profilierten Oberflächen, Ringen mit Innenstegen oder Wanddurchbrüchen, Drahtnetzringen, Sattelnkörper und Spiralen - bestehen.

15

Packungen mit regelmäßiger Geometrie können z.B. aus Blechen oder Geweben bestehen. Beispiele solcher Packungen sind Sulzer Gewebepackungen BX aus Metall oder Kunststoff, Sulzer Lamellenpackungen Mellapak aus Metallblech, Hochleistungspackungen wie MellapakPlus, Strukturpackungen von Sulzer (Optiflow), Montz (BSH) und Kühni (Rombopak).

20

Die Kolonne, die in Wechselwirkung mit der Membraneinheit steht und in der der wasserfreie TBA als Sumpfprodukt abgezogen wird, hat in der Regel eine Trennstufenzahl von 9 bis 60 insbesondere von 9 bis 30. Der Zulaufboden hängt von der Zusammensetzung des Zulaufs ab. Bei Einspeisung eines TBA/Wasser-Azeotrops wird bevorzugt auf den 1. bis 59. theoretischen Boden, insbesondere auf den 1. bis 29. (von oben gezählt) eingeleitet.

25

Der Betriebsdruck der ersten Kolonne liegt zwischen 0,5 und 30 bar, abs (bara)., insbesondere zwischen 1 und 7 bara. Das Rücklaufverhältnis liegt im Bereich von 0.2 bis 10, insbesondere im Bereich von 0.6 bis 5

30

Die zweite optionale Kolonne, in der Wasser als Sumpfprodukt abgezogen wird, hat bevorzugt eine Trennstufenzahl von 6 bis 30, insbesondere von 7 bis 20. Der Zulaufboden hängt von der Zusammensetzung des Edukts ab. Beispielsweise wird bei einem Wassergehalt von 60 Massen-% auf den 1. bis 22. theoretischen Boden (von oben gezählt) eingeleitet.

Die Wasserabtrennung in der zweiten Kolonne kann bei Unterdruck, Normaldruck oder Überdruck erfolgen. Ein bevorzugter Druckbereich ist 0.025 bis 3 bara, insbesondere 0.05 bis 1.2 bara. Das Rücklaufverhältnis kann zwischen 0.2 und 20, insbesondere zwischen 0.5 und 10 liegen.

5

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahren können beliebige binäre Wasser/TBA-Gemische zu wasserfreiem TBA aufgearbeitet werden, bei Wassergehalten kleiner als im TBA/Wasser-Azeotrop zweckmäßig nach den Varianten gemäß den Figuren 1 oder 2, im anderen Falle zweckmäßig nach der Variante gemäß Figur 3.

Gemische, die neben Wasser und TBA Hochsieder (Stoffe mit einem höheren Siedepunkt als das Wasser/TBA-Azeotrop) enthalten, können vorteilhaft dann nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aufgearbeitet werden, wenn die Hochsieder mit Wasser und/oder TBA kein Azeotrop bilden, die einen geringeren Siedepunkt als das Wasser/TBA-Azeotrop besitzen. In diesem Falle wird ein wasserfreies TBA mit Hochsiedern enthalten. Dieses kann optional auf reines TBA aufgearbeitet werden, beispielsweise durch Destillation. Alternativ kann, wie in den Figuren gezeigt, ein Teilstrom ausgeschleust werden, um die Hochsieder zu reduzieren.

15

Prinzipiell können auch Gemische, die neben TBA und Wasser auch Leichtsieder (Stoffe mit einem geringeren Siedepunkt als das TBA/Wasser-Azeotrop) wie z. B. Olefine oder Paraffine, C₄-Kohlenwasserstoffe enthalten, nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aufgearbeitet werden. Da sich dabei die Leichtsieder im Destillat anreichern, muss ständig ein Teil davon ausgeschleust werden, was zu Verlusten führt. In diesem Falle ist es zweckmäßig, die Leichtsieder in einer Vorkolonne abzutrennen.

20

25

Im erfindungsgemäßen Verfahren können wässrige TBA-Lösungen aus verschiedenen Quellen aufgearbeitet werden, wie beispielsweise wässriges Roh-TBA, das bei der Wasseranlagerung an Isobuten-haltigen Kohlenwasserstoffströmen anfällt.

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass ohne Verwendung eines Hilfsstoffes mit geringem Energieaufwand wässrige TBA-Gemische ohne Stoffverluste entwässert werden können.

30

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne ihre Anwendungsbreite einzuschränken, die sich aus der Beschreibung und den Patentansprüchen ergibt.

Beispiele:

5

1. Beispiel

Die Herstellung von wasserfreiem TBA erfolgte in einer nach Figur 2 realisierten Anlage. Der Kolonnendurchmesser der ersten Kolonne betrug dabei 80 mm, der Durchmesser der zweiten 50 mm. In der ersten Kolonne waren mit einer Metall-Packung 13 theoretische Stufen realisiert, der Zulauf erfolgte auf der 5. theoretischen Stufe. In der zweiten Kolonne waren mit einer Metall-Packung 10 theoretische Stufen realisiert, der Zulauf erfolgte auf der 5. theoretischen Stufe. Der Zulauf setzte sich aus 9 % Wasser und 91 % TBA zusammen und wurde in die erste Kolonne gegeben. Für die Dampferpermeation wurde eine Membran der Firma Sulzer Typ Sulzer 2202 verwendet. Die Stromnummern in der folgenden Tabelle waren die gleichen wie in

15 Figur 1.

Stromnummer	Strombezeichnung	Massenfluß [kg/h]	Konzentration der abzutrennenden Komponente
1	Frisch-Zulauf	2,2	
3	Rein-TBA (Sumpf der Kolonne 2)	1,99	100 Massen-ppm Wasser
6	Destillat	12,9	
9	Permeat	0,22	3,7 Massen-% TBA
11	Retentat	12,68	
13	Destillat	0,01	
14	Abgetrenntes Wasser (Sumpf der Kolonne 12)	0,21	490 Massen-ppm TBA
1+11+13	Zulauf zu Kolonne 2	14,89	

Der Druck des Destillatsstroms (6) betrug am Membran 1 bar und der Druck des Permeats (9) am Membran 0,055 bar.

2. Beispiel

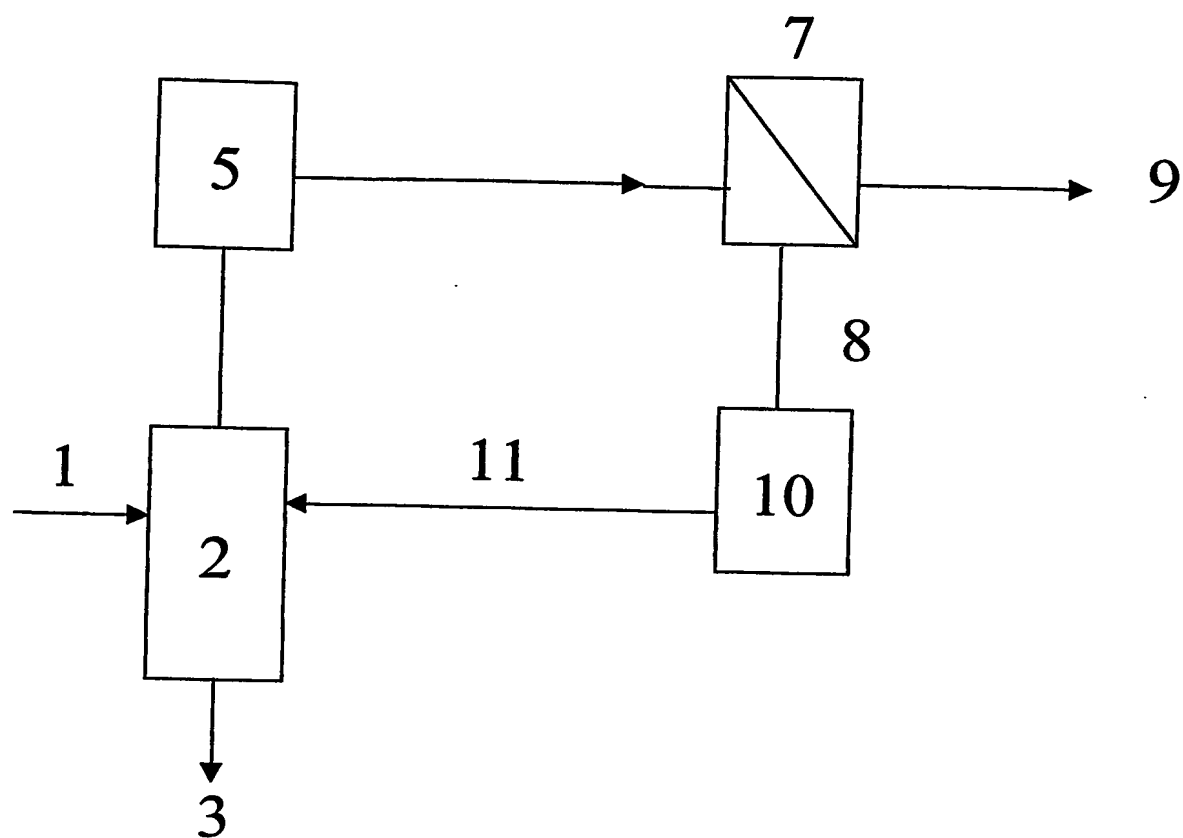
Die Herstellung von wasserfreiem TBA erfolgte in einer nach Figur 3 realisierten Anlage. Der Aufbau der Kolonnen entsprach Beispiel 1.

- 5 Der Zulauf setzte sich aus 60 % Wasser und 40 % TBA zusammen und wurde in die zweite Kolonne gegeben. Für die Dampfpermeation wurde eine Membran der Firma Sulzer Typ Sulzer 2202 verwendet.

Strom-nummer	Strombezeichnung	Massenfluß [kg/h]	Konzentration der abzutrennenden Komponente
1	Frisch-Zulauf	5,58	
3	Rein-TBA	2,23	98 Massen-ppm Wasser
6	Destillat aus Kolonne 2	10,26	
9	Permeat	0,33	3,0 Massen-% TBA
11	Retenat	9,93	
13	Destillat aus Kolonne 12	2,56	
14	Abgetrenntes Wasser	3,35	500 Massen-ppm TBA
1 +9	Zulauf zu Kolonne 12	5,91	
13+11	Zulauf zu Kolonne 2	12,49	

- 10 Der Druck des Destillatsstroms (6) betrug am Membran 1 bar und der Druck des Permeats (9) am Membran 0,055 bar.

Figur 1



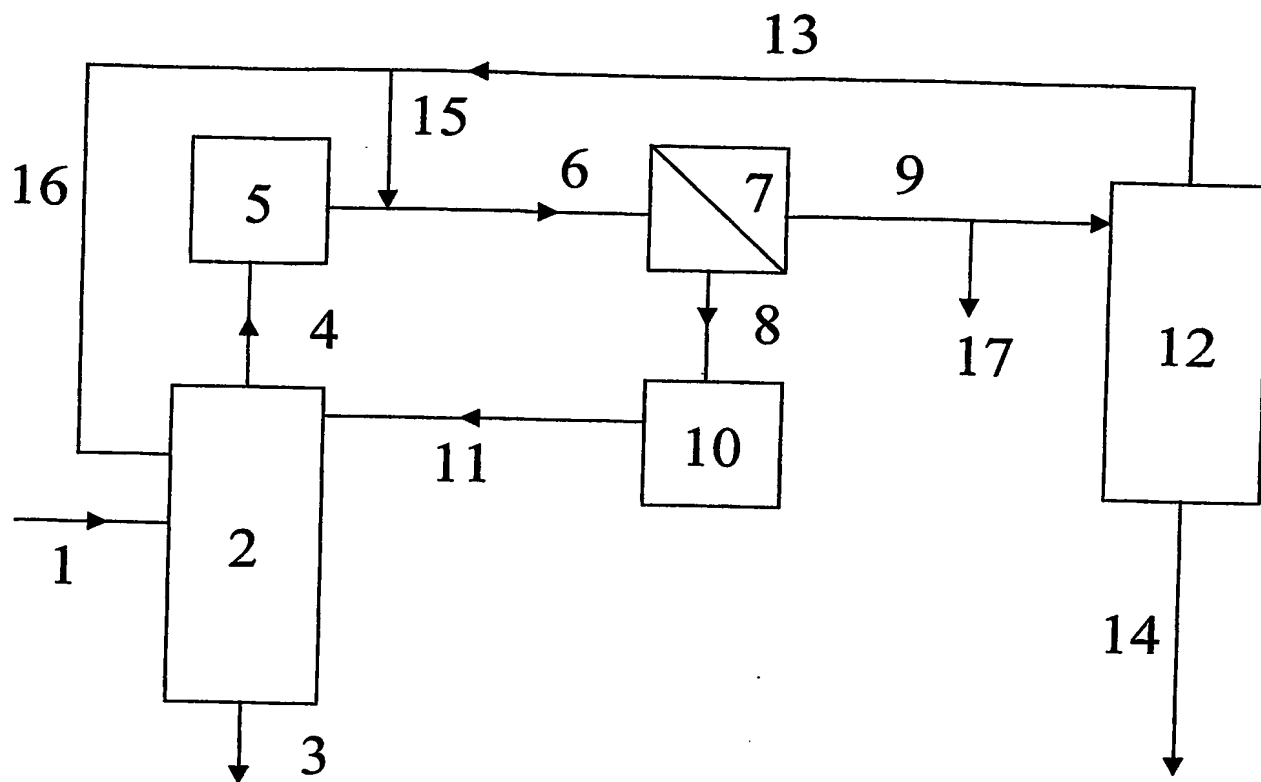


Fig. 2

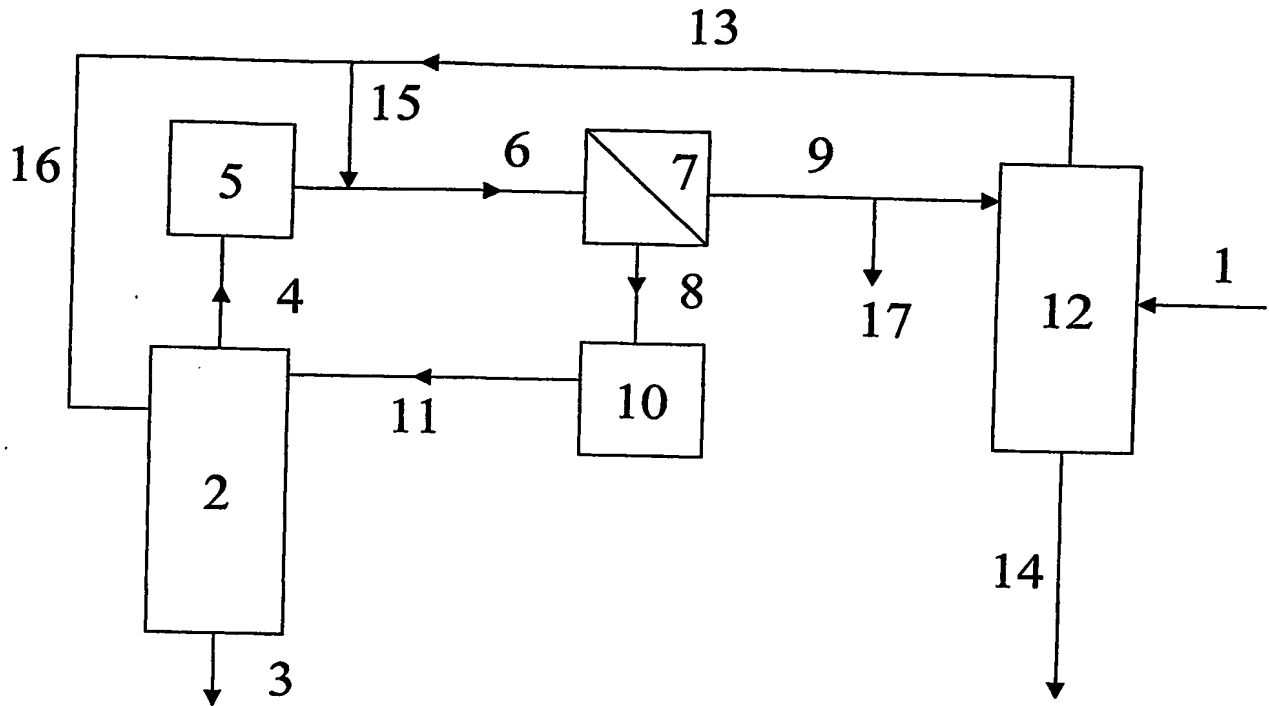


Fig. 3

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Abtrennung von Wasser aus einem tert.-Butanol (TBA)-Wasser-Gemisch durch
 - 5 a) Destillation des TBA-Wasser-Gemisches unter Erhalt eines TBA-Wasser-Azeotrops und eines wasserfreien TBA-Stroms
 - b) Abtrennung des Wassers aus dem TBA-Wasser-Azeotrop durch eine Membran unter Erhalt eines überwiegend TBA-haltigen und eines überwiegend Wasser-haltigen Stroms
 - c) Rückführung des überwiegend TBA-haltigen Stroms in die Destillation gemäß Stufe a).
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
 - 15 dass vor der Destillation gemäß Stufe a) eine Fraktionierung des TBA-Wasser-Gemisches unter Erhalt eines wässrigen Sumpfprodukts und eines TBA-haltigen Kopfprodukts, das in die Destillation gemäß Stufe c) geführt wird, durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
 - 20 dass die Rückführung des überwiegend TBA-haltigen Stroms gemäß Stufe c) ganz oder teilweise in die Membrantrennung gemäß Stufe b) erfolgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
 - 25 dass der überwiegend Wasser enthaltende Strom aus Stufe b) in ein TBA-Wasser-Azeotrop und Wasser fraktioniert wird, wobei das TBA-Wasser-Azeotrop in die Destillation gemäß Stufe a) und/oder in die Membrantrennung gemäß Stufe b) zurückgeführt wird.
- 30 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Membrantrennung gemäß Stufe b) durch Pervaporation erfolgt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Membrantrennung gemäß Stufe b) durch Dampf-Permeation erfolgt.
- 5 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Membrantrennung gemäß Stufe b) durch Dampf-Permeation und Pervaporation
erfolgt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
dass der in Stufe a) erhaltene wasserfreie TBA-Strom einen Wassergehalt von 10-5.000
Massen-ppm aufweist.
- 15 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
dass der in Stufe b) erhaltene, überwiegend Wasser-haltige Strom einen TBA-Gehalt von
10 bis 0,5 Massen-% aufweist.

Zusammenfassung:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wasserfreiem TBA aus TBA-Wasser-Gemischen.